*Ueberreicht vom Verf.*

**Sonderabdruck**
aus der
„Kolloid-Zeitschrift“
Heft 5, Band XVIII

# Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide

Von

M. v. Smoluchowski, Krakau

DRESDEN und LEIPZIG 1916
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

SONDER-ABDRUCK
aus der
Kolloid-Zeitschrift
XVIII. Band 1916, Heft 5

# Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide.

Von M. v. Smoluchowski (Krakau). (Eingegangen am 8. April 1916.)

In Würdigung der Bedeutung, welche Viskositätsanomalien als Kennzeichen gewisser, sonst schwer quantitativ zugänglicher Vorgänge in kolloiden Lösungen besitzen, ist in den letzten Jahren das experimentelle Studium der Viskosität von Kolloiden seitens einer Reihe hervorragender Forscher in Angriff genommen worden. Es scheint mir jedoch, daß in den diesbezüglichen theoretischen Ueberlegungen, welche meist an die schöne Arbeit Ein-

stein's[1]) anknüpfen, häufig gewisse Mißverständnisse zu Tage treten, und daher dürfte vielleicht eine präzise Zusammenfassung der durch die hydrodynamische Theorie vorauszusehenden Resultate von Nutzen sein.

Infolge der Einstein'schen Formel

$$\eta = \eta_0 \; [1 + \frac{5}{2} \varphi] \tag{1}$$

sollte sich die Viskosität $\eta$ eines Suspensoids oder einer eigentlichen Emulsion aus der Viskosität $\eta_0$ des Lösungsmittels und aus dem relativen Volumgehalt $\varphi$ der dispersen Phase bestimmen lassen, ohne Rücksicht auf Dispersitätsgrad, vorausgesetzt, daß die Lösung eine verdünnte sei, und daß die als starr vorausgesetzten Teilchen Kugelgestalt besitzen. Bekanntlich hatte A. Einstein anfangs infolge eines versehentlichen Rechenfehlers den Faktor von $\varphi$ als Eins angegeben; in der obigen verbesserten Form stellt aber jenes Gesetz bis jetzt das einzige exakte Resultat auf diesem Gebiete dar. Es hat zwar E. Hatschek[2]) später eine Formel $\eta = \eta_0 \; [1 + \frac{9}{2} \varphi]$ abgeleitet, doch ist die betreffende Berechnung unrichtig, und daher die Formel als einer allgemeinen Bedeutung entbehrend abzulehnen.

Nun scheint es aber, daß man die Giltigkeitsgrenzen der Formel (1) meist sehr überschätzt. Vor allem gilt sie gewiß nicht für Teilchen von anderer als sphärischer Gestalt. Für ellipsoidische, polyedrische, nadel- oder blättchenförmige Teilchen dürften sich allerdings ähnliche Formeln

$$\eta = \eta_0 \; (1 + k \, \varphi), \tag{2}$$

aber mit einem größeren Zahlenfaktor k als 2,5 ableiten lassen; für die Kugel ist der betreffende Wert offenbar ein Minimum, da sie bei ihrer rollenden Bewegung verhältnismäßig das geringste Volum der in Scherungsbewegung befindlichen Flüssigkeit beeinflußt. Die Größe des betreffenden Koeffizienten k könnte geradezu einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Abweichung von der Kugelgestalt geben.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand können als Kontrollversuche der Einstein'schen Formel von allen bisherigen Untersuchungen wohl nur jene von M. Bancelin[3]) an Gummigutt- und Mastix-Suspensionen und jene von Sven Odén[4]) an Schwefelsolen in Betracht kommen. Erstere bestätigten bekanntlich die Proportionalität des Viskositätszuwachses mit $\varphi$ und die Unabhängigkeit von der Teilchengröße, aber der Zahlenfaktor ergab sich im Mittel zu 2,9 anstatt 2,5. Die Versuchsdaten, soweit sie veröffentlicht sind, lassen aber dies Resultat wohl kaum als gesichert erscheinen, insbesondere ist auch der Verdacht naheliegend, daß bei einem Teil der Versuche die Konzentration oder die Teilchengröße (bis zu einem Radius von 4 $\mu$) zu groß gewesen sei.

Es ist nämlich zu bemerken, daß die Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad nur gilt, so lange die Teilchen verschwindend klein sind im Vergleich zum Radius der Kapillare, indem sonst eine scheinbare Vergrößerung der Viskosität auftreten muß. Bei Benützung des rationelleren, von Hatschek empfohlenen Couette'schen Apparates würde dagegen diese Fehlerquelle ziemlich wegfallen.

Andererseits gibt es wohl auch eine untere Grenze für die zulässige Teilchengröße, da die Ableitung der Formel (1) voraussetzt, daß sich die Flüssigkeit als ein homogenes, an der Kugeloberfläche festhaftendes Medium betrachten läßt, daß also der Teilchenradius sehr groß ist im Vergleich mit der Wirkungssphäre der Molekularkräfte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die von Sven Odén beobachtete, verhältnismäßig größere Viskosität amikroskopischer Sole (Teilchengröße 10 $\mu\mu$) damit zusammenhängt. Auch Hatschek's[5]) Hypothese, wonach die Teilchen von einer Adsorptionshülle von konstanter Dicke (0,87 $\mu\mu$) umgeben wären, welche bei kleinen Teilchen eine merkliche Vergrößerung des $\varphi$ verursachen würde, läßt sich mit dieser Bemerkung in Uebereinstimmung bringen. Man hätte dann den Begriff der Adsorptionshülle so zu verstehen, daß die Grenzschichten der Flüssigkeit (ähnlich wie die Bakker'sche Kapillarschicht an freien Flüssigkeitsoberflächen) andere mechanische Eigen-

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

[2]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 301 (1910). Es wird hierbei das Stokes'sche Gesetz irrtümlich angewendet; dasselbe bezieht sich nur auf eine Kugel, die sich infolge äußerer Kräfte innerhalb ruhender Flüssigkeit bewegt, während die im Viskosimeter befindlichen Teilchen an der fortschreitenden und drehenden Bewegung der Flüssigkeitselemente ungehindert teilnehmen und nur der Scherungsdeformation derselben einen gewissen Widerstand entgegensetzen, zu dessen exakter Ermittelung eben die Einstein-sche Rechnung dient.

[3]) M. Bancelin, Koll.-Zeitschr. **9**, 154, (1911); Compt. rend. **152**, 1382 (1911).

[4]) Sven Odén, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 709 (1912).

[5]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **11**, 280 (1912).

schaften besitzen als das Innere und einer Verschiebung einen scheinbar größeren Zähigkeitswiderstand entgegensetzen.

Daß aber in Sven Oden's Versuchen auch bei submikroskopischen Teilchen (100 $\mu\mu$) der Zahlenfaktor k zu groß ausfällt (etwa 3,0 unter Annahme einer Dichte 1,90), läßt sich nicht auf solche Weise erklären. Vielleicht spielt da derselbe unbekannte Umstand mit, welcher die von Sven Odén konstatierte, so auffallende Variabilität der für die Schwefelteilchen entfallenden Dichte bedingt.

Es ist aber auch sehr möglich, daß diese Messungen, wie auch ein Teil jener Bancelin's, infolge zu großer Konzentration $\varphi$ bereits außerhalb der genauen Giltigkeitsgrenzen der Einstein'schen Formel fallen. Letztere gilt nämlich nur, insofern das Verhältnis Teilchenradius r zu Teilchenabstand R als klein betrachtet werden kann, während sonst noch weitere Zusatzglieder in Betracht kommen. Setzt man die Volumkonzentration $\varphi = \left(\frac{r}{R}\right)^3$, so ist selbst für die verdünnteste, von Sven Odén verwendete Lösung, welche 5 g Schwefel auf 100 ccm Lösung enthielt: $\varphi = 0{,}0263$ und $\frac{r}{R} = 0{,}297$, also keineswegs ein sehr kleiner Wert.

Die Annäherungsrechnung nach Einstein's Methode weiterzuführen, würde eine enorme Rechenarbeit erfordern, aber es läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß das nächste Glied der Reihenentwicklung die Größenordnung $\left(\frac{r}{R}\right)^5$ oder $\varphi^{5/3}$ besitzen wird, und dieses kann sich wohl schon bei zwei- bis dreiprozentiger Volumkonzentration fühlbar machen. Um dies besser zu versinnlichen, führen wir in Tabelle (I) die von Sven Odén an jenem submikroskopischen Sol bei einer Temperatur 20° für verschiedene Gewichtskonzentrationen c und damit zusammenhängende $\varphi$-Werte gemessenen Viskositäten $\eta$ an, nebst den nach Formel (1) zu berechnenden Zahlen $\eta_1$, sowie den k-Werten, welche in Gleichung (2) erforderlich wären, um die wirkliche Zähigkeit zu geben.

| c | 0 | 5 | 12,51 | 25,02 | 50,03 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi$ | — | 0,0263 | 0,0658 | 0,1316 | 0,2633 |
| $\eta \cdot 10^5$ | 1004 | 1083 | 1279 | 1714 | 3702 |
| $\eta_1 \cdot 10^5$ | — | 1070 | 1169 | 1334 | 1658 |
| k | — | 2,99 | 4,16 | 5,37 | 10,2 |
| $\eta_2 \cdot 10^5$ | — | 1083 | 1243 | 1663 | 4016 |

Es gibt da offenbar gar keine Annäherung an die Wirklichkeit. Doch lassen sich ohne weiteres Formeln konstruieren, welche für sehr verdünnte Lösungen mit der Einstein'schen (1) identisch werden, aber für höhere Konzentration sich den experimentellen Zahlen ganz gut anschließen. Beispielsweise führe ich die Formel an:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 - \varphi - \frac{3}{2}\varphi^{5/3}\right]^{5/2}} \qquad (3)$$

nach welcher die Zahlen $\eta_2$ in jener Tabelle berechnet wurden. Man sieht, daß sie das allgemeine Verhalten ganz befriedigend wiedergibt, bei geringer Konzentration ($\varphi = 0{,}0263$) mit der experimentellen Angabe genau übereinstimmt und für große Verdünnung in (1) übergeht.

Uebrigens ist derselben natürlich keine weitere Bedeutung beizulegen; ich führe sie nur an, um zu beweisen, daß das bisherige Versuchsmaterial ganz gut mit Einstein's Formel vereinbar ist, daß es aber die Grenzen der praktischen Anwendbarkeit derselben erheblich einzuschränken scheint. Die Verwendung anderer Zahlenfaktoren für k in (2) nützt aber natürlich nichts. Dagegen sind zur Klärung der Frage weitere, über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet erstreckte genaue Messungen dringend erwünscht. Sie würden die Möglichkeit bieten, eine empirische, für alle Kugelsuspensionen giltige Formel von obiger Art abzuleiten.

Für stark konzentrierte (über 50 Proz.) Kolloide hat bekanntlich Hatschek eine Formel[6]) aufgestellt, welche sich in der obigen Bezeichnungsart darstellen läßt als:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt[3]{\varphi}} \qquad (4)$$

Diese mag eine für manche Fälle recht brauchbare Interpolationsformel sein, doch kommt ihr eine allgemeine Bedeutung wohl nicht zu, da sie sich nicht rationell begründen läßt. Auf starre Kugelsuspensionen ist sie offenbar nicht anwendbar, indem solche bereits für $\varphi = 0{,}7406$ ganz starr werden müssen, und in der Tat schränkt Hatschek ihre Giltigkeit auf Systeme ein, welche aus zwei flüssig-dispersen Phasen bestehen. Sind aber die Teilchen selber deformierbar (Tröpfchen, elastische Gebilde), so muß überdies die Viskosität von der Scherungsgeschwindigkeit ab-

[6]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **8**, 34 (1911); **11**, 284 (1912); **12**, 238 (1913).

hängen, wie Hatschek sehr treffend bemerkt, aber es wird sich dann ein allgemeines Gesetz von solcher Form gewiß überhaupt nicht aufstellen lassen; auch ist nicht anzunehmen, daß dann die Viskosität der dispersen Phase ganz gleichgültig sein könnte.

II.

Manche Autoren meinten darin einen Widerspruch zu erblicken, daß die Zähigkeit nach Formel (1) vom Dispersitätsgrad unabhängig ist, während andererseits bei Koagulation meist eine sehr bedeutende Viskositätszunahme erfolgt, und sie glauben letztere durch eigene Hypothesen erklären zu müssen.

Demgegenüber betonen wir, daß das Gesetz von der Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad keine Anwendung findet, sobald letzterer sich infolge Koagulation ändert, da ja in diesem Falle auch die Gestalt der sich bewegenden Komplexe eine Aenderung erfährt. Würden sich z. B. je zwei kugelförmige Teilchen aneinanderheften, so wirkt ein solches Doppelteilchen selbstverständlich weit stärker zähigkeitserregend als eine Kugel von doppeltem Volum, ebenso wie dem früher Gesagten zufolge ein langgestrecktes ellipsoidisches Teilchen eine stärkere Wirkung haben muß als eine Kugel von gleichem Inhalt. Man kann sich dies auch verständlich machen, indem man bedenkt, daß die Flüssigkeit in der Einschnürung zwischen den beiden Kugeln (Fig. 1) fast unbeweglich bleiben muß, also der Effekt derselbe ist, als ob das starre Volum $\varphi$ vergrößert wäre.

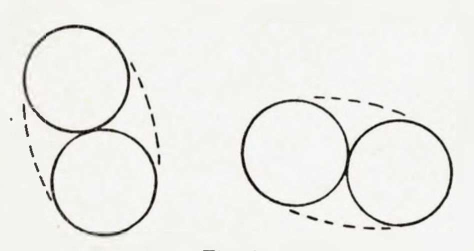


Fig. 1

Wenn sich aber größere Aggregate bilden, so ist selbst bei der dichtesten Kugellagerung das Gesamtvolum eines solchen Aggregates im Verhältnis $\frac{3\sqrt{2}}{\pi} = 1{,}35$ größer als das Eigenvolum der Kugeln. Die bei Koagulation entstehenden Flocken zeichnen sich aber natürlich keineswegs durch maximale Dichte, sondern im Gegenteil durch äußerst lockere, schwammige Struktur aus. Das Volum derselben ist also ganz erheblich größer als das Eigenvolum der dispersen Substanz, welches vor Beginn der Koagulation für die Zähigkeit maßgebend war, und die betreffende Viskositätszunahme kann geradezu als Anhaltspunkt zur Beurteilung der „Schwammigkeit" der betreffenden Flocken dienen.

So würde sich aus den von H. Freundlich und N. Ishizaka[7]) angegebenen Werten der Faktor k für ein durch Ferrozyankalium koagulierendes $Al(OH)_3$-Sol zu etwa 1300 berechnen, also hätten die Flocken ein vielleicht 3—400 mal größeres Volum als die Trockensubstanz. Selbst eine so weitgehende Hydratisierung der Gelflocken könnte meiner Ansicht nach schon durch eine nadelförmige Gestalt der Amikronen bewirkt werden, während in anderen Fällen eine Schaumstruktur auftreten mag, doch gehört die Frage nach den Ursachen jener Struktur nicht hierher.

Nun müssen aber als Ausnahmefälle noch einige merkwürdige Betrachtungen von Woudstra[8]) erwähnt werden, wonach bei Zusatz sehr geringer Elektrolytmengen (Millimole pro Liter Lösung) zu Silbersolen im Laufe der Zeit anfangs eine Verminderung der Viskosität bis zu einem Minimum, dagegen bei größeren Mengen eine Vermehrung eintreten würde. Woudstra sah dies als Beweis für das Eintreten einer Zähigkeitsabnahme infolge Dispersitätsverminderung an. Theoretisch wäre eine solche allerdings unter Umständen nicht ganz ausgeschlossen, falls die Amikronen eine blättchenförmige Gestalt hätten und sich zu massiven Klumpen zusammenlegen würden, doch erscheint ein solches Verhalten wohl sehr unwahrscheinlich.

Eher möchte man annehmen, daß es sich bei jenen Versuchen um Aggregate (vielleicht kristallinische Flocken?) handelte, welche infolge des Elektrolytzusatzes eine Volumkondensation erlitten, noch bevor eine erhebliche Koagulation bewirkt wurde. Darauf würden auch die im Verhältnis zur Konzentration ganz kolossalen Viskositätswerte (welche k-Werten von der Größenordnung einiger Hundert entsprechen) hinweisen, die Woudstra bei jenen nach Muthmann's Verfahren hergestellten Solen fand, während z. B. Mifka[9]) bei Silber-

[7]) H. Freundlich und N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. **12**, 230 (1913).

[8]) H. Woudstra, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 619 (1998); Koll.-Zeitschr. **8**, 73 (1910). Aehnliche Beobachtungen beschreiben J. Dadlez und A. v. Galecki in einer demnächst im Krak. Anz. erscheinenden Arbeit. [Anm. bei der Korrektur.]

[9]) V. Mifka, Wien. Ber. **120**, 1173 (1911).

solen, die nach Bredig's Verfahren dargestellt waren, von teilweise noch größerer Konzentration (0,46 g pro Liter), überhaupt keinen meßbaren Unterschied gegenüber der Zähigkeit des reinen Wassers konstatieren konnte.

Auch die von Woudstra und anderen Autoren mitunter beobachtete Viskositätsabnahme infolge von Schütteln könnte auf einer Verdichtung der Flockensubstanz beruhen. Jedenfalls sind die von Woudstra konstatierten Erscheinungen weiterer Aufklärung bedürftig, und ist die Auffassung, daß dieselben durch die Dispersitätsverringerung verursacht sind, noch nicht als erwiesen zu betrachten.

Nun möchte ich aber noch auf die Möglichkeit einer Viskositätsabnahme infolge Elektrolytzusatzes hinweisen, welche die Theorie der elektrischen Endosmose für den Fall sehr gut dialysierter Lösungen voraussehen läßt. Es sei daran erinnert, daß Dorn seinerzeit das Auftreten elektrischer Ströme in Wasser infolge Niedersinkens von Glasperlen oder Quarzsand beobachtete, und daß W. B. Hardy behufs Erklärung der Stabilität von kolloiden Suspensionen die Hypothese aufstellte, daß diese Ströme das Niedersinken solcher Teilchen verzögern müssen.

Die Theorie dieser Erscheinung, welche ich im Anschluß an die Helmholtz'sche Doppelschicht-Theorie der Elektroosmose entwickelt habe [10]), und welche vor einigen Jahren durch Stock's Messungen experimentell verifiziert wurde, gestattet es, den Gedanken Hardy's mathematisch genau zu präzisieren. Es zeigt sich, daß der Stokes'sche Reibungswiderstand infolge jener Erscheinung im Verhältnis von $1 : 1 + \left[\frac{K(\varphi i - \varphi a)}{4\pi}\right]^2 \frac{\sigma}{a^2 \eta}$ vermehrt wird, wo $K(\varphi i - \varphi a)$ die Potentialdifferenz der Doppelschichte, a den Teilchenradius, $\sigma$ den spezifischen Widerstand (im elektrostatischen Maß) und $\eta$ die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeutet.

Diese Wirkung könnte, wie ich loc. cit. bemerkt hatte, erst bei Sub- oder Amikronen merklich werden und kommt für die Frage der Stabilität überhaupt nicht in Betracht. Es lassen sich aber ganz analoge Ueberlegungen auch auf unseren jetzigen Fall übertragen. Wenn man nämlich Einstein's Viskositätsberechnung durch Berücksichtigung jener kataphoretischen Ströme ergänzt [11]), findet man für kugelförmige Teilchen:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2}\varphi \left\{1 + \frac{\sigma}{a^2\mu}\left(\frac{K(\varphi i - \varphi a)}{2\pi}\right)^2\right\}\right]$$

Wird nun: $K(\varphi i - \varphi a) = 3$ Volt $= 0{,}01$ (cgs.); $\sigma = 10^6 \left(\frac{\text{Ohm}}{\text{ccm}}\right) = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ (cgs.); $\eta = 0{,}01$ angenommen, so würde für Teilchen vom Durchmesser $2a = 300\ \mu\mu$ der Zähigkeitszuwachs $5\ \varphi$ anstatt $\frac{5}{2}\varphi$ betragen, wäre also schon recht bedeutend.

Der Elektrolytzusatz könnte nun den Faktor $K(\varphi i - \varphi a)$ zu Null machen, falls der isoelektrische Punkt erreicht wird; vor allem würde er aber den spezifischen Widerstand $\sigma$ sehr vermindern, so daß bereits sehr geringe Konzentrationen jenen „quasi viskosen" Effekt zum Verschwinden bringen müßten.

Möglicherweise könnte so auch jene Beobachtung Sven Oden's eine von Hatschek's Auffassung abweichende Aufklärung finden, wonach zwei Schwefel-Sole von gleicher, recht großer Konzentration (50 g pro 100 ccm) einen ganz kolossalen Viskositätsunterschied (0,0575 gegen 0,0370) aufwiesen; die Ursache könnte nämlich darin liegen, daß ersteres (das submikroskopische) ohne Salzzusatz verwendet wurde, während letzteres (amikroskopisch) 0,76 g Na Cl auf 100 ccm Lösung enthielt, also den elektroosmotischen Zähigkeitseffekt nicht aufweisen konnte.

Auf den ersten Blick erscheint es sehr verlockend, vom obigen Standpunkt auch die von Pauli u. A. an Eiweiß-Solen konstatierte Abhängigkeit der Viskosität von deren elektrischen Eigenschaften zu interpretieren, doch spricht bei näherer Untersuchung die erhebliche Leitfähigkeit der in Betracht kommenden Lösungen gegen eine solche Hypothese [12]).

Ueberhaupt muß bemerkt werden, daß wir derzeit nicht wissen, ob die Doppelschichttheorie bei so kleinen Teilchen wie oben vorausgesetzt wurde, überhaupt noch anwendbar ist. Es bildet unsere Berechnung — wie überhaupt das meiste, was wir über Kolloidteilchen behaupten — eine weitgehende Extrapolation der im mikroskopischen Gebiet giltigen Ge-

---

[10]) M. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, 182; siehe auch das zusammenfassende Referat (insbesond. §§ 23, 65) des Verf. über Elektrische Endosmose in Graetz's Handbuch d. Elektrizität, Bd. II, Lief. 2, woselbst Literaturangaben.

[11]) Die betreffenden Rechnungen werden bei einer anderen Gelegenheit publiziert werden.

[12]) Auch gelten alle unsere Ausführungen eigentlich für Suspensoide und ist ihre Uebertragung auf lyophile Kolloide wohl recht problematisch.